PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-232048

(43)Date of publication of application: 14.09.1990

(51)Int.CI.

A61F 13/02 A61K 9/70 **B32B** 7/12 B32B 27/30 CO9J 7/02 C09J 7/02

(21)Application number: 01-160551

(22)Date of filing:

22.06.1989

(71)Applicant:

NITTO DENKO CORP

(72)Inventor:

KONNO MASAYUKI

SUGII TETSUJI WADA SHINTARO

(30)Priority

Priority number: 36329065

Priority date: 17.11.1988

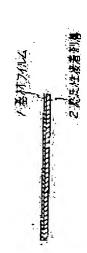
Priority country: JP

(54) PATCH MATERIAL FOR SURGICAL USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the stimuli to the skin and to obviate the degradation in tacky adhesiveness even after long-term use by forming an adhesive agent layer essentially consisting of a copolymer consisting of specific ratios of the alkyl ester monomer of acrylic acid or methacrylic acid, alkoxyl-contg. ethylenic unsatd. monomer and carboxyl-contg. ethylenic unsatd, monomer.

CONSTITUTION: The pressure-sensitive adhesive agent layer 2 of the patch material formed by providing the lay 2 on one surface of a base material film 1 is essentially composed of the copolymer consisting of 40 to 80wt.% the alkyl ester monomer of the acrylic acid or methacrylic acid, 10 to 50wt.% alkoxyl- contg. ethylenic unsatd. monomer and 1 to 10wt.% carboxyl group-contg. ethylenic unsatd. monomer. The glass transition point of the copolymer is ≤250° K and the gel fraction of the copolymer after drying is ≥25%. Materials, such as polyether urethane, polyester urethane, polyether polyamide block polymer, and polyacrylate, which have good water vapor transmittability, are adequately used as the base material film 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

		L _i
	-	
		-

®日本国特許庁(JP)

① 特許出題公開

◎ 公開特許公報(A) 平2-232048

®Int.Cl.5	識別記号	庁内整理番号	@公開	平成2年(1990)9月14日
A 61 F 13/02 A 61 K 9/70 B 32 B 7/12 27/30	3 5 0 3 3 3	6840-4C 7624-4C 6804-4F 8115-4F		
C 09 J 7/02	J J W J L E	7038-4 J 7038-4 J 審査請求	未請求 記	清求項の数 1 (全8頁)

②発明の名称 外用貼付材

②特 類 平1-160551

②出 頤 平1(1989)6月22日

優先権主張 @昭63(1988)11月17日國日本(JP)@特願 昭63-290651

□発明者 今野 - 真之 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内□発明者 杉井 哲次 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

⑩発 明 者 和 田 伸 太 郎 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

男 細・書

1. 発明の名称

外用贴付材

2. 特許請求の範囲

基材フィルムの片面に感圧性接着利度を設けてなる貼付材であって、前記接着利度はアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル単量体40~80重量%、アルコキシル基合有エチレン性不飽和単量体10~50重量%及びカルボキシル基合有エチレン性不飽和単量体1~10重量%からなる共重合体を主体とし、該共重合体のガラス転移点が250。 K以下であり、且つ乾燥後の共重合体のゲル分率が25%以上であることを特徴とする外用貼付材。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、主に医療衛生分野で使用される外用 貼付材に関するもので、例えば教急枠飼育、大型 幹創育、ドレッシング材、ドレーブ材等に好適に 使用されるものである。

<従来技術及びその課題>

かかる外用貼付材は、基材フィルムの片面に感 圧性接着利層を設けてなるものであり、該接着剤 層を介して適用すべき皮膚面に貼着使用される。

しかして、感圧性接着剤層は一般に皮膚に対する の刺激性が強く、長期間使用すると降みを生たり、 別、肌が敏感な人には交症を起こしてからない。 支面形状である。また、皮膚は不規則且はな 支面形状であるために、該接着剤層が皮膚に対する るを分な接着性と接着剤としての凝集力を強 えることは、甚だ困難である。このために、接 剤層として接着性の大なとして使用した場合 凝集力が不足し、長期に亘って使用した場合 である。とがある。

<課題解決手段>

本発明はかかる従来技術の問題点を解決するためになされたもので、その要旨とするところは、 基材フィルムの片面に感圧性接着剤脂を設けてなる あ貼付材であって、前配接着剤脂はアクリル酸又 はメタクリル酸のアルキルエステル単量体40~80 重量%、アルコキシル基含有エチレン性不飽和単 量体10~50重量%及びカルボキシル基合有エチレン性不飽和単量体1~10重量%からなる共量合体を主体とし、該共重合体のガラス転移点が 250° K以下であり且つ乾燥後の共重合体のゲル分率が 25%以上であることにある。

<発明の構成>

本発明の外用貼付材は、第1図に示すように、 基材フィルム1の片面に感圧性接着削層2を設け たものである。

基材フィルム 1 としては、ポリエーテルウレタン、ポリエステルウレタン、ポリエーテルポリアミドブロックポリマー、ポリアクリレート等の水蒸気透過性良好な素材が好適に使用され、厚みは20~100 μm、好ましくは20~40 μmが望ましい。皮膚の伸縮が比較的大きい関節等の部位に貼着する場合は、基材フィルム 1 は引張強度が 100~500㎏/cd、100%モジュラスが10~100㎏/cdを超えるか 100%モジュラスが 100㎏/cdを超えるか 100%モジュラスが 100㎏/cdを超えると、フィルム 1 の柔軟性が不足し、皮膚に貼付し

ン樹脂、エチレン一酢酸ビニル共宜合体樹脂等が使用されるが、特に線状低密度ポリエチレン樹脂を使用するのが生産・加工性に優れるので好ましい。 該線状低密度ポリエチレン樹脂はエチレンと αーオレフィンとの共重合体であり、 αーオレフィンとしてはプテン、ヘキセン、オクテン等が挙げられる。

た際、皮膚の伸縮に追従できず皮膚に物理的刺激を与えて違和感を感じさせたり、ズレや剝離の原因となることがあるので好ましくないからである。他方、引張強度が 100㎏/ cd未満か 100% モジュラスが10㎏/ cd未満であると、柔軟になりすぎて取扱いが不便となり、好ましくないものである。

~10μmの範囲のものが望ましい。粒径が10μm を超えると貫通孔が大きくなり過ぎ、 0.1μm未 満では凝集が起こり分散性が劣るから好ましくない。

上記のボリオレフィン系樹脂(A)と充域剤(B)との配合割合は、(A) 100重量部に対して(B)が50~400 重量部、好ましくは 100~ 300重量部の範囲とするのが望ましい。(B)が50重量部に満たないと、通気度や透湿度が低下し、皮膚に貼着したときムレて皮膚が白化したり、皮膚刺激の問題が生じやすくなるからである。他方、(B)が 400重量部を超えると、樹脂組成物の混練性や成型性が悪くなりフィルムの強度も低下するから、好ましくない。

上記のポリオレフィン系樹脂を用いた多孔質プラスチックフイルムは、ポリオレフィン系樹脂で 形成したシートを、一軸延伸又は二軸延伸により 直接形成するか、或いは延伸により多孔質の基材 を得た後、これを酸、アルカリ又は水等で可溶性 の充塡剤や有機物を溶出して形成するか、更にポ リオレフィン系樹脂と溶媒の混合組成物をシート化し、次いでこの溶媒を悪散させて形成する(溶媒を悪散させて形成するとができる。この場合、上記ポリオレフィン系樹脂製シートの形成は通常の成形装置及ション成形機、エグインの形成が、特にインフレーション成形機、エグインの形像などが好適に一軸又は正軸に延伸されたシートは一軸又は二軸に延伸されたシートは一軸又は二軸に延伸されての近伸、大力を表して、一方法も、ロール延伸、同時二軸延伸、変次二軸延伸等が採用できる。

上記多孔質プラスチックス基材のうち、溶媒法で形成した多孔質プラスチック基材は残存溶媒の皮膚に与える刺激の影響が考えられるため成体により作成するのが望ましい。シートの成形では出成形でもインフレーション成形でもよく、通過では、引張強度が 100~500 kg/cilののボリになるように、一軸或いは二軸方向に、且のとなって、シェレスの融点以下、好ましくは融点の

加することもできる。

このような多孔質プラスチック基材は皮膚に追 従する柔軟性を有し、皮膚に貼着したときの突っ 張り感等の違和感が少なく、関節部位等の動きに も円滑に追従できるように設計する必要がある。 かかる多孔質プラスチックス基材に適度な弾性が 付与されないと皮膚の伸縮による変形に追従でき ず、皮膚に突っ張り感等の違和感を与えたり、皮 膚から剝がれ易くなる。従って、上記多孔質プラ スチックス基材には適度の弾性を付与するのが望 ましい。該基材に通度な弾性を付与する方法とし ては、基材組成物中に低融点ポリマー、ゴム状物 賀及び可塑剤を添加する方法が採用できるが、本 発明においては、エチレンープロピレン系ゴム状 弾性組成物をポリオレフィン系樹脂に添加するこ とが推奨される。かかるエチレンープロピレン系 ゴム状弾性組成物としては、数平均分子量が5000 ~800000のゴム状物質が使用され、代表的なもの として、エチレン、αーオレフィン及び非共役二 重結合を有する環状又は非環状からなる共重合体 また、上記多孔質プラスチックス基材には、後 述する感圧性接着剤隔2との投資性を上げるため にコロナ処理等の表面処理を施すことができる。

更に、これらの多孔質プラスチックス基材には 所望により熱安定剤、紫外線安定剤、顔料等を添

(以下、EPDMという) が用いられる。

上記EPDMはエチレン、プロピレンもしくは プテンー1及び以下に列挙するポリエンモノママ からなるターポリマーであり、該ポリエン・スーシーとしては、ジシクロペンタジエン、1,5-シクロオクタンジエン、1,5-シクロドデカジエン、1,5-シクロドデカジエン、1,5-ツクジエン、1,4-シクロへブタジエン、1,4-シクロへボルネン、エチリジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、2-メチルペンタジエントラにドロインデン、1,4-ヘキサジエンなどである。

各モノマーの共重合割合は、好ましくはエチレンが30~80モル%、ポリエンが 0.1~20モル%で残りが α -オレフィンとなるようなターポリマーでムーニー粘度 M L ... (at. 100 T) 1 ~60の範囲のものがよい。

エチレンープロピレン系ゴム状組成物(C)の

ボリオレフィン系樹脂(A)に対する割合は、(A) 100重量部に対して(C)が5~150 重量部が好ましく、10~80重量部の範囲が特に好ましい。(C)が5重量部未満と少なすぎると皮膚の神経に追従できる充分な弾性が得られず、逆に 150重量部を超えると混練性が悪くなって表面ムラが生じるので、いずれも好ましくない。

上記多孔質プラスチックス基材において、ポリオレフィン系樹脂 100重量部に対してエチレン、 プロピレン系ゴム状弾性組成物10~80重量部形成 放射 100~300 重量部からなるシート状成性を 100 で形成したものが一層優れた通気性に 500 を 100 で 25~100 kg/cd の 範囲に 30 を 100 を 100 kg/cd の 第3 を 100 kg/cd の 100 kg/cd の 100 kg/cd の 100 kg/cd を 20% モジュラスが 100 kg/cd を 20% モジスが 100 kg/cd を 20%

られないからである。これらの単量体としては、 アクリル酸プチル、アクリル酸プロピル、アクリ ル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アク リル酸2エチルヘキシル、アクリル酸デシル又は これらのメタクリル酸エステルが用いられ、これ ら単量体は単独又は2種以上で併用することもで きる。

アルコキシル基合有エチレン性不飽和単量体は、 重合体に水蒸気透過性を付与する成分であると共 に、乾燥後の重合体において、カルボキシル基合 有単量体と脱アルコール反応を生じて重合体に架 橋構造を形成する。

このアルコキシル基合有エチレン性不飽和単量体は、10~50重量%の範囲で使用される。10重量%未満では水蒸気透過性及びゲル分率が低く所望の凝集力が得らず、50重量%を超えると重合体の観水性が高くなりすぎて皮膚に対する接着性が低下するためである。このアルコキシル基合有エチレン性不飽和単量体としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコー

すぎて、皮膚の動きに追従できず、違和感や機械 的刺激を与えるので好ましくない。他方、引張強 度が 100㎏/cd未満、20%モジュラスが25㎏/cd 未満になると基材が柔軟になりすぎ、取扱い上不 便となるので好ましくない。

一方、本発明を構成する感圧性接着制造2は、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル単量体40~80重量%、アルコキシル基合有エチレン性不飽和単量体10~50重量%及びカルボキシル基合有エチレン性不飽和単量体1~10重量%からなる共量合体を主体とするものである。

アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル単量体を用いる理由は、感圧性接着剤に粘着性、接着性を付与する成分として、皮膚に対する刺激がなく、透明性に優れ、又長期の使用によっても 粘着性の低下が生じにくいからである。

本発明において、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル単量体は40~80重量%の範囲で使用される。40重量%未満では充分な接着性が得られず、80重量%を超えると所望の凝集力が得

ルメタアクリレート、エトキンジエチレングリコールアクリレート、プトキンジエチレングリコールアクリレート、メトキンエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、コーエトキシアロプルアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、プトキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。

カルボキシル基合有エチレン性不飽和単量体は、 重合体の概集性をより向上させるため、また上記 アルコキシル基合有単量体との反応体として作用 するものである。

このカルボキシル基合有エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等が使用され、1~10重量% の範囲で使用される。これが1重量% 未満であると裂集力が比較的弱く、10重量%を超えると凝集力が必要以上に高くなり、かつ極性基が多く導入されるために皮膚刺激性が強く、皮膚に貼着された際にかぶれを生じるおそれがあるためである。
密圧性接着剤を製造するに際しては、
遠常の重合

触媒、例えばアゾピス系化合物、過酸化物系化合 物を用いることができる。

重合方法としては、溶液重合、乳化重合、整涵 重合等いずれの方法を用いてもよい。一例として、 反応容器内にカルボキシル基含有エチレン性不飽 和単量体、アクリル酸アルキルエステル単量体及 びアルコキシル基含有エチレン性不飽和単量体の 単量体混合物、酢酸エチル等の溶媒及びラジカル 発生触媒を添加し6~20時間で重合を完了するこ とができる。

尚、上記単量体混合物と共に、必要に応じてピ ニル系単量体を添加することができる。

以上の如くして得られた共重合体は、ガラス転移点が 250° K以下で、且つ乾燥後のゲル分率が 25%以上となるように設定することが必要である。 ガラス転移点が 250° Kを超えると、適度な接着性及び凝集力が得られず、また乾燥後のゲル分率 が25%未満であると適度な凝集力が得られにくい からである。

乾燥後の共重合体においてゲルを生じるのは、

いと、発汗量の多い部位では充分に水蒸気を透過 できず、ムレる。

このように構成してなる本発明の外用貼付材を 使用するには、第2図に示すように、腕その他の 患部に感圧性接着剤の粘着力により貼着すればよ く、貼着された外用貼付材Aは、患者の動作によ る患部の伸縮に追従して伸縮し、又、汗は水蒸気 3として落散する。

<発明の効果>

本発明は、上述の通りに構成され、基材フィルムの片面に設けられた感圧性接着剤層がアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル単量体40~80重量%、アルコキシル基合有エチレン性不飽和単量体1~10重量%からなる共産合体を主体としているから、皮膚に対する対数がなく、又長期の使用によっても粘着性の低下が生じにくい。しかも、該共重合体のガラス転移ではいるから、通復な接着性、凝集力が25%以上であるから、通復な接着性、

前述の単量体を用いることにより架積構造を形成するためである。通常、架橋構造を形成した場合には接着性は減少するが、本発明においては架橋 剤による架橋とは異なり、分子内架橋となるため に架橋構造の形成による聚集力の増加に比して、 接着性の低下が極めて小さいという特徴を有する ものである。

感圧性接着剤層 2 の厚みは、10~60 μ m程度とされることが望ましい。層 2 が10 μ m未満では、皮膚に貼着するための充分な粘着力が得られず、60 μ mを超えると充分な水源気透過性が得られないおそれがある。感圧性接着剤層 2 の表面には、通常、剝離性シート(紙)を仮着して、使用時まで層 2 の表面を保護する。

以上のような基材フィルム1と窓圧性接着剤層2とは、積層状態で全体の透湿度を300g/㎡・24hr・40で以上、好ましくは300~2000g/㎡・24hr・40でに設定するのが望ましい。人体の皮膚からの発汗量は個人差、貼着部位によっても異なるが、透湿度が300g/㎡・24hr・40でに満たなるが、透湿度が300g/㎡・24hr・40でに満たな

得られ、例えば医療器具等を皮膚に保持する場合、 その固定能に優れるという特徴を有する。

<実施例>

次に、本発明の更に詳細な実施例につき説明する。 文中「邸」とあるのは、重量%を意味する。

実施例1

アクリル酸 2 エチルヘキシル70 部エトキシエチルアクリレート25 部アクリル酸5 部酢酸エチル150 部アゾイソブチロニトリル0.3 部

上記各成分を重合反応容器内に仕込み、反応容 器内を窒素置換しながら環律を行った。

その後、内浴温度を55~65℃に保持し、約10時 閩重合を行なった。次いで、内浴温度を70℃に上 昇させて約2時間環律を続けた。

得られた共重合物のガラス転移点は212 ° Kであり、ゲル分率は31.5%であった。

次にこの共重合物を表面シリコーン処理した期 離紙に乾燥後の厚みが25μmになるように塗布し、 130℃で5分間乾燥した。

この感圧性接着剤を含む凱耀紙の感圧性接着剤 面に、片面コロナ処理を施した厚みが35μmのポ リエーテルポリアミドブロックポリマー製シート (商品名ペパックス3533<東レ株式会社製>)を 貼付圧着して外用貼付材とした。

この貼付材の接着力、保持力、水蒸気透過度は 第1表に示す通りであった。

実施例2及び3

下記に示す単量体混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして得られた外用貼付材の接着力、保持力、水蒸気透過度、ガラス転移点、ゲル分率を同じく第1表に示す。

実施例 2

アクリル酸イソノニル 62部 メトキシエチルアクリレート 35部 アクリル酸 3部

実施例3

アクリル酸 2 エチルヘキシル 65部 プトキシエチルアクリレート 30部

得られた各多孔質プラスチックス基材の特性を第 2 衷に示す。

実施例 4~6は、基材フィルムとして第2表中の基材 I を用いたもので、実施例 4 はこれに実施例 1 と同様にして得られた感圧性接着剂層を設けたもの、実施例 5 は実施例 2 と同様にして得られた感圧性接着剂層を設けたもの、実施例 6 は実施例 3 と同様にして得られた感圧性接着剂層を設けたものである。

実施例 7 ~ 9 は、第 2 表中の基材 II を用いたもので、実施例 7 はこれに実施例 1 と同様にして得られた感圧性接着剂層を設けたもの、実施例 8 は実施例 2 と同様にして得られた感圧性接着剂層を設けたもの、実施例 9 は実施例 3 と同様にして得られた感圧性接着剂層を設けたものである。

比较好1~3

比較例 1

実施例1の単量体混合物を用いて、酢酸エチルの代わりにトルエン/ラウリルメルカプタン=100/0.025 の混合溶媒を使用した以外は実施例1

メタクリル酸

5部

実施例4~9

次に、基材フィルムとして使用される線状低密度ポリエチレン樹脂製多孔質プラスチックス基材 (I~VI)の製造例を示す。

と同様にして得られた外用貼付材の接着力、保持 力、水蒸気透過度、ガラス転移点、ゲル分率を第 1 表に示す。

比較例 2

実施例1で得られた共重合物を95℃で5分間乾燥させて態布乾燥した以外は実施例1と同様にして得られた外用贴付材の接着力、保持力、水蒸気透過度、ガラス転移点、ゲル分率を第1表に示す。

比較例3

下記に示す単量体混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして得られた外用貼付材の接着力、保持力、水蒸気透過度、ガラス転移点、ゲル分率を第1表に示す。

アクリル酸 2 エチルヘキシル95部メタクリル酸5部

第1表

		接着力	保持力	水蒸気 透過度	ガラス 転移点	ゲル 分率
	1	420	800	950	. 212	31.5
実	2	500	1300	1100	207	28.0
	3	450	900	880	214	30.5
	4	490	1200	430	212	31.5
施	5	550	1600	480	207	28.0
	6	530	1300	390	214	30.5
	7	430	1000	660	212	31.5
6 4	8	440	1200	720	207	28.0
	9	400	1100	620	214	30.5
比	1	490	30	1050	212	0
較	2	400	15	950	212	5
例	3	500	20	530	208	0

(接着力测定法)

外用貼付材を幅20mmにして、被着体としてペークライト板を用いて、J1S 2-1528により180 ° 引き繋がし接着力(ε/19mm)を測定した。

(保持力測定法)

第2表

	···		
L		- 基材 1	基材 🛚
组	ボリュー (略)	i 0 0	100
成	充填剤 (部)	150	200
(重量比)	ゴム状物質 (部)	. 4 0	4 0
(F)	滑 剤 (部)	1.5	1.5
71	「ルム厚 (μ=)	9 2	114
延伸	申倍率 (倍)	4	4
31 9	B 強度(MD) (kg/cd)	2 1 7	179
伸で	F車·(MD) (%)	154	1 2 6
	6モジュラス (D)(kg/αi)	6 6	6 2
	原気透過度 (8/㎡・24hr)	2000	3 4 0 0

(伸び事)

桜 100m、横20mの基材を、模点間距離(チャック間距離)50mにおいて引張速度 300m/分に

10m×20mの外用貼付材をベークライト板に貼り付け、40℃で500gの荷重をかけて貼付材が落下するまでの時間を測定し、分で表した。 尚、測定中に外用貼付材が伸びないようにポリエステルフィルムにて裏打ちした。

(水蒸気透過度測定法)

10 型の露留水を内径38 m、高さ40 mのガラス製容器に入れ直径50 mの外用貼付材を感圧性接着剤層を下面にして、容器の口の上に被せて固定した。これを温度40 で、相対温度30 %の恒温恒温機に入れて24時間放置した後、容器からの減少水量を測定した。水蒸気透過度はg/㎡・24 hr・40 で 変した。

(ゲル分率測定法)

所定量の乾燥後のボリマーを酢酸エチル中にて 24時間抽出し、その残渣を重量法で求めた。ゲル 分率は下式により算出したものである。

(抽出残渣量/抽出煎のポリマー重量)×100(%)

て引張試験を行い、S-S曲線を測定する。この 測定において、基材が破断する時の仲び率(%) をいい、20%仲張時の強度を20%モジュラス、 破断時の強度をMDとして表わす。

(水落気透過度)

前記と詞様の測定方法による。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実例を示す断面図、第2図は 本発明の使用状態説明図である。

- 1 基材フィルム
- 2 …感圧性接着剂癌

特 許 出 願 人 日東電工株式会社 代表者 鎌 居 五 朗 第一区

